

Foreign Patent Branch Examiner's Request Form

EXAMINER Baldwin
ART UNIT 1616
PHONE 308-4595
CASE NO (9)191,627

PROCESSOR _____
DATE ASSIGNED _____
DATE FILLED _____

Foreign Document Division: Scientific and Technical Information Center: CP 3/4 Room 2C01
Telephone: 308-1076 Fax: 308-1000

FILE COPY COMPLETED

Method of epoxidation reaction of olefines

Patent Number: CN1203915
Publication date: 1999-01-06
Inventor(s): TIAN WEISHENG (CN); YAN ZAOHUA (CN)
Applicant(s): SHANGHAI INST ORGANIC CHEM (CN)
Requested Patent: CN1203915
Application Number: CN19980110882 19980602
Priority Number(s): CN19980110882 19980602
IPC Classification: C07D303/04; C07D303/06; C07D301/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

The epoxidation reaction method of olefine compound containing ethylene linkage is characterized by making the olefine compound containing ethylene linkage dissolved in organic solvent to react with polyfluoro-or perfluoroalkyl sulfuryl fluoride RrSO₂F.H₂O₂ and alkali under the condition of normal temp. to obtain the correspondent epoxide product. said invention possesses the advantages of moderate reaction condition, low-cost and easily-avaialble reagent, rapid reaction speed and high product yield, etc..

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07D303/04

C07D303/06 C07D301/12

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98110882.2

[43]公开日 1999年1月6日

[11]公开号 CN 1203915A

[22]申请日 98.6.2 [21]申请号 98110882.2

[71]申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市枫林路354号

[72]发明人 田伟生 严兆华

[74]专利代理机构 上海华东专利事务所
代理人 李昌群 邬震中

权利要求书2页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 烯烃环氧化反应的方法

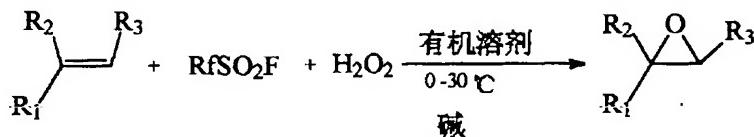
[57]摘要

本发明涉及碳碳双键环氧化反应的方法，即含有碳碳双键的烯烃化合物在多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO₂F/H₂O₂/碱的条件下反应得到相应的环氧化合物的方法。在常温条件下，将溶于有机溶剂的含有碳碳双键的烯烃化合物与多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO₂F、H₂O₂和碱反应得到相对应的环氧化产物，本方法具有反应条件温和、试剂价廉易得、反应速度快、得率高等优点，可广泛应用于工业上含有碳碳双键的烯烃化合物转化为环氧化产物的生产。

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 一种烯烃环氧化反应的方法，氧化体系中包括 H_2O_2 和碱，其特征在于氧化体系中还包括多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F 所组成的，是在 0 - 30°C 的温度下，将含有碳碳双键的烯烃化合物溶于有机溶剂中，再加入多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F ， H_2O_2 和碱，其中烯烃/多氟或全氟烷基磺酰氟或全氟烷基磺酰氟 $R_fSO_2F / H_2O_2 / \text{碱}$ 的摩尔比为 1: 1 - 6: 2 - 12: 2 - 12；反应式如下：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 为烷基、芳基。

2. 如权利要求 1 所述的烯烃环氧化反应的方法，其特征在于其中多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F 为 $HCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $ICF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $C1CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_2F$ 、 $CF_3(CF_2)_3SO_2F$ 、 $CH_3OOCCF_2SO_2F$ 、 $HCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的烯烃环氧化反应的方法，其特征在于烯烃/多氟或全氟烷基磺酰氟 $R_fSO_2F / H_2O_2 / \text{碱}$ 的摩尔比为 1: 4: 8。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的烯烃环氧化反应的方法，其特征在于的反应温度为 10 - 20°C。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的烯烃环氧化反应的方法，其特征在于碱为有机碱或无机碱，其中有机碱为 DBU、DBN、NaOEt、NEt₃、NaNH₂、吡啶等，无机碱是碱或强碱弱酸盐，碱是 NaOH、KOH、LiOH，强碱弱酸盐 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、NaAc、 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 。

6. 如权利要求 1 所述的烯烃环氧化反应的方法，其特征在于有

机溶剂为与水互溶的有机溶剂，包括 THF、EtOH、MeCN、MeOH、丙酮。

7. 如权利要求 6 所述的烯烃环氧化反应的方法，其特征在于与水互溶的有机溶剂为 MeOH。

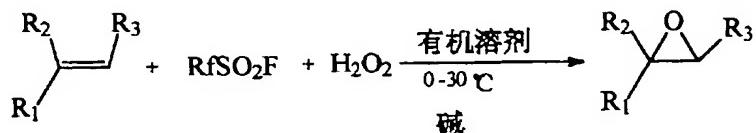
说 明 书

烯烃环氧化反应的方法

本发明涉及碳碳双键环氧化反应的方法，即含有碳碳双键的烯烃化合物在 $R_fSO_2F/H_2O_2/\text{碱}$ 的体系中反应得到相应的环氧化合物的方法。

烯烃环氧化被广泛应用于工业生产和有机合成研究。转化富电子烯烃成为环氧化合物最常见的试剂是过氧羧酸，如过氧甲酸、过氧乙酸、过氧苯甲酸、过氧间氯苯甲酸，过氧三氟乙酸等。用过氧羧酸转化富电子烯烃成为相应的环氧化合物存在试剂制备不方便、试剂价格昂贵，以及由于酸催化使环氧化合物开环而导致反应收率低等缺点。过硫酸盐也可以氧化富电子烯烃成为环氧化合物，但过硫酸盐在有机溶剂中不能溶解，因而其应用范围受到一定限制；有机过氧磷酸盐应兼有过氧羧酸和过硫酸盐的优点，无论如何人们对之研究得甚少，Oae 和 Takata, , 在 1980 年试图通过芳基磺酰氯与 H_2O_2 或 KO_2 作用制备过氧磺酸，但未获成功， Tetrahedron Letters Vol. 21, pp3689-3692. 最近，R. Kluge 等人，报道芳基磺酰咪唑/ H_2O_2/OH^- 氧化体系可以用于烯烃环氧化，但此氧化体系存在试剂芳基磺酰咪唑价格昂贵等不足，而难以实际应用， Tetrahedron, Vol. 52, No. 8, pp2957-2976, 1996. 因此寻找经济高效的烯烃环氧化的方法仍旧很有必要。在我们以往的研究中，已发现国内生产的多氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F 以及全氟磺酰氟是十分良好的氟代磺酰化试剂。当我们把这些多氟或全氟磺酰氟试剂加到 $H_2O_2 - \text{碱}$ 的体系中时，发现此体系由原来的氧化缺电子烯烃成为环氧的性质转变为选择性地氧化富电子烯烃成为环氧化合物。

本发明的目的就是提供一种烯烃环氧化反应的方法，即由多氟烷基磺酰氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F / H_2O_2 / 碱所组成的氧化体系，反应式如下：



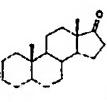
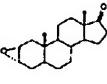
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 为烷基、芳基。

本发明是通过如下方案实现的，即在 $0-30^\circ C$ 的温度下，将含有碳碳双键的烯烃化合物溶于与水互溶的有机溶剂中，再依次加入多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F 、 H_2O_2 ，搅拌均匀，再慢慢滴入碱，在 10min 内滴完。TLC 跟踪反应完全后，常规处理得环氧化合物。其中多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F 为 $HCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $ICF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $C1CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ 、 $CF_3(CF_2)_3SO_2F$ 、 $CF_3(CF_2)_3SO_2F$ 、 $CH_3OOCCF_2SO_2F$ 、 $HCF2CF20CF2CF20CF2CF2S02F$ ； H_2O_2 为市售 $30\%(\text{w/w})$ 浓度的 H_2O_2 或高于 30% 的各种不同浓度的 H_2O_2 ；烯烃/多氟或全氟烷基磺酰氟 R_fSO_2F / H_2O_2 / 碱的摩尔比为 $1: 1-6: 2-12: 2-12$ ，推荐的摩尔比为 $1: 4: 8$ ；理想的反应温度推荐为 $10-20^\circ C$ ；碱为有机碱或无机碱，有机碱为 DBU、DBN、NaOEt、 NEt_3 、 $NaNH_2$ 、吡啶等，无机碱是碱或强碱弱酸盐，碱是 NaOH、KOH、LiOH，强碱弱酸盐 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、NaAc、 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 等；与水互溶的有机溶剂为 THF、EtOH、MeCN、MeOH、丙酮等，推荐为 MeOH。

本发明所提供的环氧化反应方法，其反应情况与分子中的双键位阻的大小密不可分，当分子中的双键位阻不大时，环氧化反应很容易发生，一般都是在慢慢滴加完 NaOH(约需 10min)后，反应即完成。当分

子中的双键位阻较大时，环氧化反应同样能发生，只是需要较长的反应时间。而且该环氧化反应体系对富电子双键具有较高的化学选择性，即较容易和富电子烯烃作用，而和缺电子烯烃的反应则较慢。

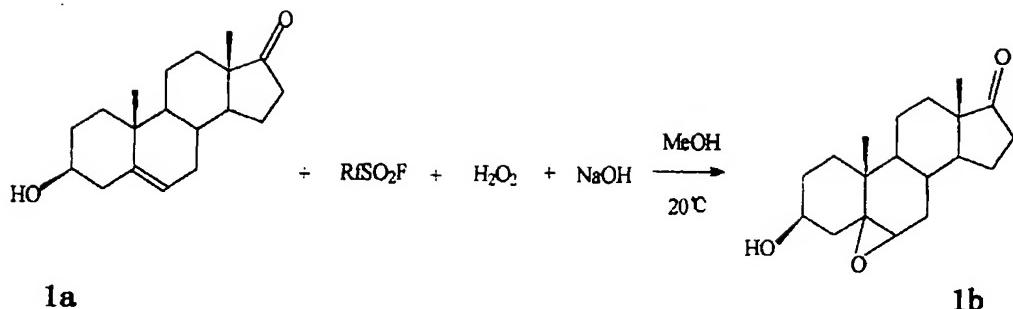
本发明与现有技术相比，与 Schulz 所报道的芳基磺酰咪唑/H₂O₂/碱氧化体系比较，具有氧化性能高、反应速度快和反应收率高的特点。例如同样反式 - 1, 2 - 二苯乙烯的环氧化反应，文献报道的反应温度为 25°C，反应得率为 10%，而本发明所提供的环氧化方法的反应温度

为 20°C，反应得率为 84%；再如化合物 ，文献报道采用 mCPBA 作氧化剂，室温下反应了 10 小时，生成 ，得率为 85%，而采用本发明所提供的氧化体系，室温下反应 10 分钟即反应完全，得率为 86%。因此本发明具有反应条件温和，试剂价廉易得，反应速度快，反应得率高等优点，可广泛适用于工业上含有碳碳双键的烯烃化合物的环氧化反应的生产。

以下实施例有助于理解本发明，但不限于本发明的内容：

实施例 1

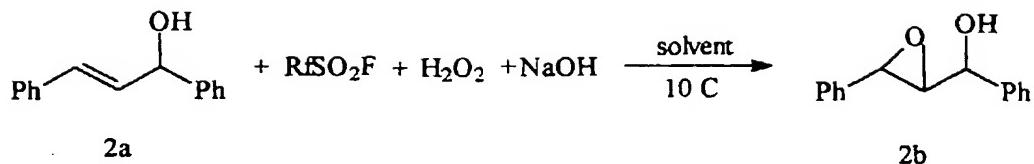
20°C 下，将 108mg (0.375mmol) 依次加入 1.5mmol R_fSO₂F，
溶于 8ml 中，
3mmol H₂O₂ (30%)，
搅拌均匀，再慢慢滴入 4N NaOH 水溶液 0.5ml (3mmol)，在 10min 内滴完，
TCL 跟踪反应完全后，将反应体系转移到分液漏斗中，加入 H₂O 和 CH₂Cl₂ 萃取，油层用饱和的 NaCl 洗，在 Na₂SO₄ 干燥、浓缩，粗品经硅胶柱层析，得无色固体，mp 184.5-185°C，结果如下表：



序号	$\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$	时间	收率(%)
1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$	10min	96
2	$\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	24h	90
3	$\text{MeO}_2\text{CCF}_2\text{SO}_2\text{F}$	10min	93
4	$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	10min	95
5	$\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	24h	91
6	$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	10min	94
7	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{F}$	10min	96

实施例 2

反应步骤于实施例 1 相同, 所区别的是以化合物 2a 为底物, $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$ 为 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 碱用 4N NaOH. 在不同的溶剂和反应温度下反应. 结果如下表:

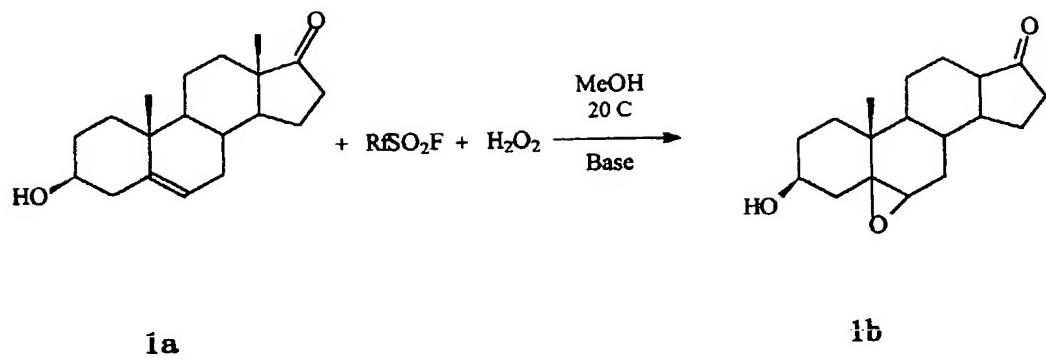


序号	溶剂	温度(℃)	时间(h)	收率(%)
1	THF	10	24	26
2	THF	0	20	23
3	MeOH	5	10	68
4	MeOH	10	8	76
5	MeOH	20	6	72
6	EtOH	30	24	43
7	EtOH	10	24	40
8	EtOH	0	24	30
9	MeCN	10	24	41
10	MeCN	20	24	46
11	MeOH	25	24	47
12	丙酮	20	0.2	92
13	丙酮	30	0.2	90
14	丙酮	15	0.2	93
15	丙酮	0	0.2	88

实施例 3

反应步骤于实施例 1 相同，，R_fSO₂F 为 HCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F，碱用

4N NaOH. 溶剂为甲醇, 反应温度为 20℃. 在不同的碱中反应, 结果如下表:



序号	碱	时间	收率(%)
1	KOH	10min	92
2	K ₂ CO ₃	10min	90
3	KHCO ₃	10min	90
4	NaHCO ₃	18h	70
5	NEt ₃	17h	30
6	DBU	10min	90
7	DBN	10min	91
8	NaOEt	10min	92
9	NaNH ₂	10min	84
10	吡啶	24h	24
11	NaOH、	10min	95
12	LiOH	10min	97

13	Na_2CO_3	10min	62
14	NaAc	10min	90

实施例 4

反应步骤同实施例 1，所区别的是含有碳碳双键的烯烃化合物不同， $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$ 为 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ，溶剂为甲醇，碱为 4NNaOH 水溶液， $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{碱}$ 这一氧化体系对其它不同类型的烯烃底物的环氧化反应结果如下表：

序号	底物		温度 (°C)	时间	收率 (%)	产物 结构	
1		1a	20	10min	95		1b
2		2a	10	8h	76		2b
3		3a	10	24h	84		3b
4		4a	10	10min	95		4b
5		5a	20	10min	86		5b
6		6a	20	10min	76		6b
					16		6c

7		7a	20	10min	95		7b
8		8a	10	10min	93		8b
9		9a	20	41h	96 ^A		9b
10		10a	20	48h	96 ^B		10b
11		11a	20	10min	80		11b
12		12b	20	1.5h	28 ^{C,D}		12b
					42 ^{C,D}		12c
13		13a	20	10min	99		13b
14		14a	20	10min	86		14b

A. 原料转化率为 56%;

B. 原料转化率为 58%;

C. 原料转化率为 70%

D. 12b 和 12c 是环氧化反应产物再经 2N 的 HCl 水溶液处理后得到的.

实施例 5

反应步骤和反应底物与实施例 1, 所不同的是含有碳碳双键的烯烃化合物 / $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ / H_2O_2 / 碱的摩尔比不同, 反应结果如下表:

序号	含有碳碳双键的烯烃化合物 / $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ / H_2O_2 / 碱的摩尔比	得率 %
1	1: 1: 2: 2	50
2	1: 6: 12: 12	92
3	1: 3: 6: 12	87
4	1: 4: 12: 8	89
5	1: 5: 10: 10	93
6	1: 4: 4: 8	82
7	1: 4: 8: 4	90
8	1: 4: 8: 6	92
9	1: 4: 8: 8	94
10	1: 2: 12: 12	86
11	1: 4: 12: 12	93
12	1: 3: 6: 6	88